

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-091171

(43)Date of publication of application : 31.03.2000

(51)Int. Cl.

H01L 21/02

(21)Application number : 10-255162 (71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 09.09.1998 (72)Inventor : ODAKA FUMIO
TAKAHASHI KEICHI

(54) WAFER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dummy wafer that has improved durability and can be subjected to discharge machining, by forming a wafer with silicon carbide that has a degree of deformation being equal to a specific value or less and contains a specific amount of nitrogen being manufactured by the reaction sintering method.

SOLUTION: In a dummy wafer, a silicon source containing a silicon compound, a carbon source containing an organic compound, and a polymerization or crosslinking catalyst are dissolved in a solvent, are dried, and then are burned in a non-oxidation atmosphere. Then, the silicon carbide powder and slurry-shaped mixed powder where organic substance or carbon powder are dissolved and dispersed are allowed to flow into a forming mold to obtain a green body after drying. The green body is dipped into a high-purity Si that is heated and melted at 1,450° C-1,700° C in vacuum or inert atmosphere. Si is sucked into a pore in the green body due to capillarity, Si is allowed to react with a liberated carbon in the green body to form silicon carbide, and a silicon carbide sintering body is obtained by the reaction sintering method, thus manufacturing a dummy wafer with a degree of deformation of 120% or less and a nitrogen content of 150 ppm or higher.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration][Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-91171

(P 2 0 0 0 - 9 1 1 7 1 A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int. Cl. ⁷

H01L 21/02

識別記号

F I

H01L 21/02

テマコード (参考)

B

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願平10-255162

(22) 出願日 平成10年9月9日 (1998.9.9)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 小高 文雄

埼玉県新座市栗原6-7-10

(72) 発明者 高橋 佳智

神奈川県藤沢市円行1873-2

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ウェハ

(57) 【要約】

【課題】 炭化ケイ素焼結体をダミーウェハの材料として用いることにより、シリコンウェハの製造工程で使用する際、変形度が少なく、耐久性に優れ、放電加工可能なダミーウェハを提供すること。

【解決手段】 変形度が、120%以下であり、且つ反応焼結法により得られ、窒素を150ppm以上含有する炭化ケイ素焼結体から形成されたことを特徴とするウェハ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 変形度が、120%以下であり、且つ反応焼結法により得られ、窒素を150ppm以上含有する炭化ケイ素焼結体から形成されたことを特徴とするウェハ。

【請求項2】 鉄の拡散数量が、 1×10^{12} 個以下であることを特徴とする請求項1記載のウェハ。

【請求項3】 炭化ケイ素焼結体の体積抵抗率が、 $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のウェハ。

【請求項4】 炭化ケイ素焼結体の不純物元素の総含有量が、10ppm未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のウェハ。

【請求項5】 反応焼結法が、炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の窒素源からなる有機物質と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、 $1450 \sim 1700^\circ\text{C}$ に加熱して熔融した高純度金属シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と、を有する反応焼結法であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のウェハ。

【請求項6】 反応焼結法が、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、少なくとも1種以上の窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成して窒素を含有する炭化ケイ素粉末を製造する工程と、該窒素を含有する炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥してグリーン体を製造する工程と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、 $1450 \sim 1700^\circ\text{C}$ に加熱して熔融した高純度シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と、を有する反応焼結法であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のウェハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、集積回路等の製造でのシリコンウェハに対する熱拡散、熱酸化、及び気相成長等の処理工程において、炉内温度や気体濃度等の均一性の評価、汚染物質の除去及び各種処理条件の決定等のために用いられるウェハ（以下、ダミーウェハという）に関する。

【0002】

10 【従来の技術】 LSI等の半導体製造プロセスにおいては、ウェハ表面を酸化する工程、リンやホウ素等のドーブ元素をシリコン中に拡散させる工程、ウェハ表面にCVD（化学的気相蒸着法）やPVD（物理的気相蒸着法）により各種被膜を形成させる工程が重要な位置を占めており、これらの工程において如何に処理条件を一定に保つかが製品の歩留り向上やより高集積なデバイス

製造する上で重要なポイントになる。
【0003】 上記の工程では、一般に、ウェハ100枚以上が装填されたボートをヒーターを備えた反応炉に入れて各処理を行うバッチ処理が採られているが、このような処理では、反応炉の位置によって温度差があったり、原料ガスの濃度が不均一になる等の問題がある。このため、温度や原料ガスの濃度等の処理条件が反応炉内の他の箇所の処理条件と異なるおそれのある箇所に、製品ウェハとしては用いないダミーウェハを設置して、各ダミーウェハ上に積層された薄膜の厚みや成分等が同じであるか否かによって、処理条件の均一性を評価している。また、このダミーウェハは、エッチング処理装置におけるプラズマ処理条件を検討したり、装置内に発生したパーティクルを除去したりするためにも使用される。このような目的で用いられるダミーウェハは、高温下で反復して使用されたり、また、ダミーウェハ上に形成された被膜を除去することによって反復使用を可能にするために酸で繰り返し処理される。

【0004】 そして、従来、ダミーウェハの材料として、通常の製品ウェハの材料と同じシリコンや石英等が使用されている。しかし、シリコンで形成されたダミーウェハの場合、耐熱性があまり良好でないため、形状が経時的に変化しやすく、また酸への耐久性が低いため、溶解により表面が荒れてしまい、パーティクルが発生しやすいという問題があり、ダミーウェハとしての寿命が短い。一方、石英の場合は、耐熱性及び耐久性が十分でなく、また、導電性でないためにエッチング処理等に使用することができない。このため、シリコンや石英に代わり、耐熱性に優れたカーボン材料、耐熱性、耐久性に優れたセラミックス材料がダミーウェハの材料として期待されており、中でも、構成元素が製品である半導体デバイスに無害であることから、炭化ケイ素焼結体が最も期待されている。

50 【0005】 炭化ケイ素焼結体を製造する方法の一つと

して、反応焼結法がある。この反応焼結法は、先ず、炭化ケイ素粉末と、炭素源からなる有機物質又は炭素粉末とを溶媒中に溶解、分散し、スラリー状の混合粉体を製造する。次に、得られた混合粉体を鋳込み成型、押出し成型、プレス成型等に流し込み乾燥させ、グリーン体を得る。次に、得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、加熱し、熔融した金属シリコン中に浸漬し、グリーン体中の遊離炭素と毛細管現象によりグリーン体中に吸上げられたシリコンとを反応させることにより炭化ケイ素焼結体を得る。

【0006】しかし、上記、製造された炭化ケイ素焼結体は、電気絶縁性であることから放電加工が行えず加工上の制限があった。特に1mm以下の薄膜部品を製作する場合、グリーン体の取扱いが困難であることから、通常、数mmのグリーン体を製造し、焼結体を製造した後、フライス加工等により規定の厚さまで研削加工する必要がある経済的不利益が大きかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事実を考慮してなされたものであり、本発明の目的は、炭化ケイ素焼結体をダミーウェハの材料として用いることにより、シリコンウェハの製造工程で使用する際、変形度が少なく、耐久性に優れ、且つ、放電加工可能なダミーウェハを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、反応焼結法によって製造された窒素を一定量含有する炭化ケイ素焼結体は、成形体の寸法変化が少なく、高純度、高密度、高靱性の炭化ケイ素焼結体であり、また、窒素を含有させることにより導電性を有し、放電加工等が可能であることを見出し、さらにその炭化ケイ素焼結体をダミーウェハとして使用したときに、非常に優れた特性を発揮し得ることを見出し、本発明を完成した。即ち、

<1>変形度が、120%以下であり、且つ反応焼結法により得られ、窒素を150ppm以上含有する炭化ケイ素焼結体から形成されたことを特徴とするウェハである。

【0009】<2>鉄の拡散数量が、 1×10^{11} 個以下であることを特徴とする前記<1>記載のウェハである。

【0010】<3>炭化ケイ素焼結体の体積抵抗率が、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載のウェハである。

【0011】<4>炭化ケイ素焼結体の不純物元素の総含有量が、10ppm未満であることを特徴とする前記<1>～<3>のいずれかに記載のウェハである。

【0012】<5>反応焼結法が、炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の窒素源からなる有機物質と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末

と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、該スラリー状の混合粉体を成型型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、1450～1700℃に加熱して熔融した高純度金属シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と、を有する反応焼結法であることを特徴とする前記<1>～<4>のいずれかに記載のウェハである。

【0013】<6>反応焼結法が、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、少なくとも1種以上の窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸性雰囲気下で焼成して窒素を含有する炭化ケイ素粉末を製造する工程と、該窒素を含有する炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、該スラリー状の混合粉体を成型型に流し込み、乾燥してグリーン体を製造する工程と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、1450～1700℃に加熱して熔融した高純度シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と、を有する反応焼結法であることを特徴とする前記<1>～<4>のいずれかに記載のウェハである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明のダミーウェハは、変形度が、120%以下であり、反応焼結法により得られた窒素を150ppm以上含有する炭化ケイ素焼結体から形成される。また、本発明のダミーウェハは、鉄の拡散数量(個)が、 1×10^{11} 以下であることが好適である。

【0015】本発明のダミーウェハは、変形度(%)が、120以下であり、好ましくは、100以下である。シリコンウェハ等の半導体基板は、熱処理暖炉内で各種処理が施され、これらの処理は、ウェハボードの裁置装置にセットして行われる。裁置装置は、ウェハを裁置するため保持溝が設けられているが、ダミーウェハを炉内で導入されるガスが被処理ウェハに直接当たらないように保持溝上に支持させる際、前記変形度(%)が、120を超えると、保持溝に支持させることができなくなる。

【0016】本発明において、変形度とは、ダミーウェハを100℃/時間で1250℃まで昇温し、10時間保持した後自然空冷により室温まで冷却する試験工程

を10回繰返した後のダミーウェハの面内うねり量(試験後のうねり量)と、試験前のダミーウェハの面内うねり量(試験前のうねり量)とを測定し以下の式(1)により算出したものを意味する。ここで、面内うねり量は、ダミーウェハの中心を通る第一の線(半径)に沿ってダミーウェハをその幅方向に切断したと想定した場合の第一の仮想切断面の最も高い部分と最も低い部分の高低差を求め、同様にウェハの中心を通り且つ第一の線と直交する第二の線(半径)に沿ってダミーウェハをその幅方向に切断したと想定した場合の第二の仮想切断面の最も高い部分と最も低い部分の高低差を求めたときの、両者の平均値とする。

【0017】式(1)

変形度(%) = 試験後のうねり量 / 試験前のうねり量 × 100

【0018】本発明のダミーウェハは、鉄の拡散数量(個)が、 1×10^{11} 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、 1×10^{11} 以下である。鉄の拡散数量(個)が、 1×10^{12} を超えると、キャリアの寿命、及びPN接合反転等に影響を与え易くなり好ましくない。

【0019】本発明において、鉄の拡散数量(個)とは、ダミーウェハでシリコンウェハ表面を挟持した後、 $100^\circ\text{C}/\text{時間}$ で 1250°C まで昇温し、10時間保持した後に自然空冷により室温まで冷却した後、挟持されたシリコンウェハ表面より $1\mu\text{m}$ 以内に拡散した鉄の原子数を測定したものを意味する。

【0020】本発明のダミーウェハは、反応焼結法により得られ、窒素を150ppm以上含有する炭化ケイ素焼結体(以下、反応焼結法により得られた窒素含有炭化ケイ素焼結体ということがある。)より形成される。

【0021】前記反応焼結法により得られた窒素含有炭化ケイ素焼結体は、窒素を150ppm以上固溶状態で含有すると、粒界に生じる空間電荷層のバリアが約0.15eV以下となるため、良導電性が達成されると推定される。このときの炭化ケイ素焼結体の体積抵抗率は、 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 以下を示す。このため好ましい導電性を達成するためには、焼結体中の窒素の含有量は150ppm以上、好ましくは200ppm以上であり、安定性の観点から、窒素は固溶状態で含まれることが好ましい。

【0022】反応焼結法により得られた窒素含有炭化ケイ素焼結体は、不純物元素の総含有量が、好ましくは10ppm未満、さらに好ましくは5ppm未満であるが、化学的分析による不純物含有量は、参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても、評価が異なってくる。従って、当業者は一般的に実用装置を用いて所定の加熱条件のもとで不純物がどの程度炭化ケイ素焼結体を汚染するかを種々の手段により評価している。なお、ここで不純物元素とは、Si、O、

N、C以外の元素を示す。

【0023】反応焼結法により得られた窒素含有炭化ケイ素焼結体は、密度 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上を有することが好適である。 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の密度を有すると、導電性を発現する傾向が出てくるだけではなく、パーティクル等のダストを発生することなく長期間安定して使用することができる。

【0024】反応焼結法により得られた窒素含有炭化ケイ素焼結体の好ましい物性について検討する。該炭化ケイ素焼結体は、例えば、室温における曲げ強度は240~600MPa、 1500°C における曲げ強度は55.0~80.0MPa、ヤング率は $2.0 \times 10^5 \sim 4.0 \times 10^5\text{MPa}$ 、ピッカース硬度は $1.2 \times 10^5\text{MPa}$ 以上、ポアソン比は0.14~0.21、熱膨張係数は $3.8 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-6}(\text{C}^{-1})$ 、熱伝導率は $100\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$ 以上、比熱は0.15~0.18cal/g $\cdot^\circ\text{C}$ 、耐熱衝撃性は400~600 $\Delta\text{T}^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0025】本発明のダミーウェハは、反応焼結法により得られた窒素含有炭化ケイ素焼結体から形成される。以下に好適な反応焼結法について詳しく説明する

【0026】前記反応焼結法は、炭化ケイ素粉末を製造する工程と、炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程と、スラリー状の混合粉体からグリーン体を製造する工程と、グリーン体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程とを有することが好適である。前記反応焼結法において、グリーン体とは、スラリー状の混合粉体から溶媒を除去して得られる、多くの気孔が内在する反応焼結前の炭化ケイ素成形体のことを指す。前記反応焼結法により得られる窒素含有炭化ケイ素焼結体は、窒素を含有することが特徴であり、窒素を導入する方法としては、炭化ケイ素粉末を製造する工程、又は炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、少なくとも1種以上の窒素源からなる有機物質を添加することにより導入することが好適である。

【0027】前記炭化ケイ素粉末を製造する工程は、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程である。

【0028】前記炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程は、炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中に溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程である。溶媒中に溶解、分散時に、十分に攪拌混合することにより、スラリー状の混合粉体からグリーン体を製造する工程で、グリーン体中に均一に気孔を分散させることができる。

【0029】前記スラリー状の混合粉体からグリーン体

を製造する工程は、スラリー状の混合粉体を成型型に流し込み、乾燥してグリーン体を製造する工程である。

【0030】前記グリーン体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程は、グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、1450～1700℃に加熱して溶融した高純度シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりシリコンをグリーン体中の気孔に吸い上げ、シリコンとグリーン体中の遊離炭素とを反応せしめて炭化ケイ素とし、グリーン体中の気孔を埋める工程である。この工程により、グリーン体を反応焼結させて、炭化ケイ素焼結体が得られる。

【0031】窒素を導入する方法についてさらに詳しく説明する。窒素導入工程を有する反応焼結法において、炭化ケイ素焼結体に窒素を導入する方法としては、前記炭化ケイ素粉末を製造する工程において、ケイ素源、炭素源と同時に、少なくとも1種以上の窒素源からなる有機物質を添加する方法、又は炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末とを溶媒中に溶解、分散する際に、少なくとも1種以上の窒素源からなる有機物質を同時に溶媒中に添加し、溶解、分散する方法が挙げられる。

【0032】前記窒素源からなる有機物質としては、加熱により窒素を発生する物質が好ましく、例えば、高分子化合物（具体的には、ポリイミド樹脂、及びナイロン樹脂等）、有機アミン（具体的には、ヘキサメチレンテトラミン、アンモニア、トリエチルアミン等、及びこれらの化合物、塩類）の各種アミン類が挙げられ、これらの中でも、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい。また、ヘキサミンを触媒として合成したフェノール樹脂であり、その合成工程に由来する窒素を樹脂1gに対して2.0mmol以上含有するフェノール樹脂も、窒素源として好適に用いることができる。これら窒素源からなる有機物質は、単独で用いてもよいし、2以上併用してもよい。

【0033】前記窒素源からなる有機物質の添加量としては、炭化ケイ素粉末を製造する工程時に、ケイ素源と炭素源と同時に添加する場合、ケイ素源1gあたり窒素が1mmol以上含有することが好ましいので、ケイ素源1gに対して80μg～1000μgが好ましく、また、炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程時に、炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と同時に添加する場合、炭化ケイ素粉末1gあたり窒素が0.7mmol以上含有することが好ましいので、炭化ケイ素粉末1gに対して200μg～2000μgが好ましく、1500μg～2000μgがさらに好ましい。

【0034】炭化ケイ素粉末を製造する工程をさらに詳しく説明する。前記反応焼結法において、炭化ケイ素焼結体の原料として用いられる炭化ケイ素粉末は、α型、

β型、非晶質或いはこれらの混合物等が挙げられる。また、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

【0035】このβ型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されているβ型炭化ケイ素粉末を用いることができる。

【0036】炭化ケイ素粉末の粒径は、高密度化の観点からは、小さいことが好ましく、具体的には、0.01～10μm程度、さらに好ましくは、0.05～5μmである。粒径が、0.01μm未満であると、計量、混合等の処理工程における取扱いが、困難となり易く、10μmを超えると、比表面積が小さく、即ち、隣接する粉末との接触面積が小さくなり、高密度化し難くなるため、好ましくない。

【0037】高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程により得ることができる。

【0038】前記ケイ素化合物を含むケイ素源（以下、適宜、ケイ素源と称する）としては、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも1種は液状のものから選ばれなくてはならない。液状のものとしては、アルコキシシラン（モノー、ジー、トリー、テトラー）及びテトラアルコキシシランの重合体が用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられるが、ハンドリングの点からはエトキシシランが好ましい。また、テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が2～15程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。前記反応焼結法において酸化ケイ素とは、SiO₂の他、シリカゾル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシル基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉末）等を含む。これらケイ素源は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0039】これらケイ素源の中でも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉末シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがさらに好ましい。

【0040】前記加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源（以下、適宜、炭素源と称する）として

は、液状のもの他、液状のものと固体のものとを併用することができ、残炭率が高く、且つ触媒若しくは加熱により重合又は架橋する有機化合物、具体的には例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等の樹脂のモノマーやプレポリマーが好ましく、その他、セルロース、蔗糖、ピッチ、タール等の液状物が挙げられ、特にレゾール型フェノール樹脂が好ましい。、これら炭素源は、単独で用いてもよいし、2以上併用してもよい。また、その純度は目的により適宜制御選択が可能であるが、特に高純度の炭化ケイ素粉末が必要な場合には、各金属を5ppm以上含有していない有機化合物を用いることが望ましい。

【0041】高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられる重合及び架橋触媒としては、炭素源に応じて適宜選択でき、炭素源がフェノール樹脂やフラン樹脂の場合、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、硫酸等の酸類が挙げられる。これらの中でも、トルエンスルホン酸が好適に用いられる。

【0042】前記反応焼結法に使用される原料粉末である高純度炭化ケイ素粉末を製造する工程における、炭素とケイ素の比（以下、C/Si比と略記）は、混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、C/Si比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時に生成するSiO₂ガスの揮散により低C/Si比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適當でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、C/Si比を2.0~2.5にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。C/Si比を2.5以上にすると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は粒成長を抑制する効果を持つため、粒子形成の目的に応じて適宜選択しても良い。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧で焼成する場合は、純粋な炭化ケイ素を得るためのC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも前記C/Si比の範囲に限定するものではない。

【0043】前記反応焼結法において、ケイ素源と加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源とを、溶媒中に溶解し、乾燥して粉末を得るために、ケイ素源と該有機化合物を含む炭素源との混合物を硬化して粉末とすることも必要に応じて行われる。硬化の方法としては、加熱により架橋する方法、硬化触媒により硬化する方法、電子線や放射線による方法が挙げられる。硬化触媒としては、炭素源に応じて適宜選択できるが、フェノール樹脂やフラン樹脂の場合には、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、塩酸、硫酸、マレイン酸等の酸類、ヘキサミン等のアミン類等を用い

る。これらの混合触媒を溶媒に、溶解又は分散させて混合させる。溶媒としては、低級アルコール（例えばエチルアルコール等）、エチルエーテル、アセトン等が挙げられる。

【0044】ケイ素源と加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源とを、溶媒中に溶解し、乾燥した粉末は、加熱炭化される。これは窒素又はアルゴン等の非酸化性雰囲気中800℃~1000℃にて30分~120分間、該粉末を加熱することにより行われる。

【0045】さらに、この炭化物をアルゴン等の非酸化性雰囲気中1350℃~2000℃で加熱することにより炭化ケイ素が生成する。焼成温度と時間は希望する粒径等の特性に応じて適宜選択できるが、より効率的な生成のためには1600℃~1900℃での焼成が望ましい。

【0046】また、より高純度の炭化ケイ素粉末を必要とする時には、前述の焼成時に2000~2100℃にて5~20分間加熱処理を施すことにより不純物をさらに除去できる。

【0047】以上より、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得る方法としては、本願出願人が先に出願した特開平9-48605号の単結晶の製造方法に記載の原料粉末の製造方法、即ち、高純度のテトラアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン重合体から選択される1種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成して炭化ケイ素粉末を得る炭化ケイ素生成工程と、得られた炭化ケイ素粉末を、1700℃以上2000℃未満の温度に保持し、該温度の保持中に、2000℃~2100℃の温度において5~20分間にわたり加熱する処理を少なくとも1回行う後処理工程とを含み、前記2工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が0.5ppm以下である炭化ケイ素粉末を得ること、を特徴とする高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することができる。この様にして得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一であるため、解粉、分級により前記粒度に適合するように処理する。

【0048】炭化ケイ素粉末を製造する工程において窒素を導入する場合は、まずケイ素源と、炭素源と、窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合するが、前述の如く、フェノール樹脂等の炭素源と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質と、トルエンスルホン酸等の重合又は架橋触媒とを、エタノール等の溶媒に溶解する際に、テトラエトキシシランのオリゴマー等のケイ素源と十分に混合することが好ましい。

【0049】炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程についてさらに詳しく説明する。炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程は、

炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中に溶解又は分散して、スラリー状の混合粉体を製造するが、溶媒中に溶解、分散時に、十分に攪拌混合することにより、グリーン体中に均一に気孔を分散させることができる。

【0050】炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、前記炭化ケイ素粉末と共に用いられる炭素源からなる有機物質としては、加熱により炭素を生成する、所謂炭素源と称される物質が用いられ、加熱により炭素を生成する有機化合物が挙げられる。炭素源からなる有機物質は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0051】加熱により炭素を生成する有機化合物としては、具体的には、残炭率の高いコールタールピッチ、ピッチタール、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の単糖類、蔗糖等の少糖類、セルロース、デンプン等の多糖類などの等の各種糖類が好適に挙げられ、導電性が付与されているものが好ましい。これらは炭化ケイ素粉末と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性或いは熱融解性のように加熱することにより軟化するもの或いは液状となるものが好適に用いられるが、なかでも、得られる成形体の強度が高いフェノール樹脂、特に、レゾール型フェノール樹脂が好適である。

【0052】炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、前記炭化ケイ素粉末と共に用いられる炭素粉末としては、カーボンブラック、アセチレンブラック等の熱分解カーボン、黒鉛、活性炭、及び水分散性カーボンが挙げられ、好ましくは、導電性が付与されているものが選択する。これらの中でも導電性が付与されたカーボンブラックが特に好ましい。

【0053】炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、炭化ケイ素粉末と、炭素源からなる有機物質又は炭素粉末とを溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造するが、溶媒としては、水でもよいが、例えば好適な加熱により炭素を生成する有機化合物であるフェノール樹脂に対しては、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等が挙げられる。また、この炭素源からなる有機物質、炭素粉末、及び溶媒についても不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。

【0054】炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、有機バインダーを添加してもよい。有機バインダーとしては、解膠剤、粉体粘着剤等が挙げられ、解膠剤としては、導電性を付与する効果をさらに上げる点で窒素系の化合物が好ましく、例えばアンモニア、ポリアクリル酸アンモニウム塩等が好適に用いられる。粉体粘着剤としては、ポリビニルアルコール、ウレタン樹脂（例えば水溶性ポリウレタン）等が好

適に用いられる。また、その他、消泡剤を添加してもよい。消泡剤としては、シリコーン消泡剤等が挙げられる。

【0055】炭化ケイ素粉末と混合される炭素源からなる有機物質の添加量は、炭素量として、10%~50%が好ましく、さらに好ましくは15%~40%である。10%未満であるとグリーン体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程でシリコンを浸透させSiCに転化させる際、炭素が不足し、反応に預からないSiが気孔内に5%以上残ることになるため導電性が得られ難くなる。また、50%を超えるとスラリーのチクソトロピックが大きくなり易く、成形性が劣る傾向があり、実用上実施できないことがある。

【0056】炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において窒素を導入する場合は、まず炭化ケイ素粉末と、炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、窒素源からなる有機物質と、を均質に混合するが、前述の如く、カーボンブラック、フェノール樹脂等の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質とを、水、エチルアルコールなどの溶媒に溶解、分散した後、炭化ケイ素粉末と十分に攪拌混合することが好ましい。

【0057】前記反応焼結法において、各工程の攪拌混合は、公知の攪拌混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミルなどによって行うことができる。攪拌混合は、10~30時間、特に、16~24時間にわたって行うことが好ましい。

【0058】スラリー状の混合粉体からグリーン体を製造する工程についてさらに詳しく説明する。スラリー状の混合粉体を型に流し込み成形するには、一般的に鑄込み成形が好適に用いられる。スラリー状の混合粉体を鑄込み成形時の成形型に流し込み、放置、脱型した後、50~60℃の温度条件下で加熱乾燥又は自然乾燥して溶媒を除去することにより、規定寸法のグリーン体を得ることができる。

【0059】グリーン体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程についてさらに詳しく説明する。上記工程を経て製造されたグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、高純度金属シリコンの融点以上、具体的には1450~1700℃迄加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬する。グリーン体を溶融金属シリコン中に浸漬することにより、液状になったシリコンが、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に浸透し、このシリコンとグリーン体中の遊離炭素とが反応する。この反応により炭化ケイ素が生成し、グリーン体中の気孔が生成された炭化ケイ素によって充填される。シリコンと遊離炭素との反応は、炭化ケイ素粉末を製造する工程で示したように1420~2000℃程度で起こるので、1450~1700℃迄加熱された溶融高純度金属シリコンが、グリーン体中に浸透した段階で、遊離炭素との反応

が進行する。また、グリーン体を熔融金属シリコン中に浸漬する時間は、特に限定されなく、大きさや、グリーン体中の遊離炭素の量により適宜決定する。

【0060】高純度金属シリコンは、1450～1700℃迄、好ましくは、1550～1650℃迄加熱して熔融させるが、この熔融温度が1450℃未満では高純度金属シリコンの粘性が上昇するため毛細管現象によりグリーン体に浸透しなくなり、また1700℃を超えると蒸発が著しくなり炉体等に損傷を与えてしまう。

【0061】高純度金属シリコンとしては、粉末、顆粒、塊状の金属シリコンが等が挙げられ、2～5mmの塊状の金属シリコンが好適に用いられる。本発明において、高純度とは、不純物の含有量が1ppm未満のものを意味する。

【0062】上記のように窒素を含有したグリーン体中に含まれる遊離炭素とシリコンとを反応させて、生成した炭化ケイ素がグリーン体中の気孔を埋めることにより、高密度な、且つ良好な電気的特性を有する炭化ケイ素焼結体が得られる。

【0063】前記反応焼結法において、前記加熱条件を満たしうるものであれば、特に製造装置等に制限はなく、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

【0064】上記の如き反応焼結法により得られた窒素含有炭化ケイ素焼結体を、放電加工、研磨加工、洗浄等の処理を施すことにより、本発明のダミーウェハを製造することができる。

【0065】本発明のダミーウェハは、厚みが、0.5～1.0mm、直径が、75～500mm、表面粗さ(Ra)が、0.01～10μmになるように、反応焼結法により得られた窒素含有炭化ケイ素焼結体を、放電加工、研磨加工、洗浄等の処理を施すことが好適である。

【0066】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の主旨を超えない限り本実施例に限定されるものではない。

(実施例1)炭化ケイ素粉末として、中心粒径1.1μmの高純度炭化ケイ素粉末(特開平9-48605号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量5ppm以下の炭化珪素:1.5重量%のシリカを含有)850gを、炭素源からなる有機物質として(新日化製「#SL200」)150gと、窒素源からなる有機物質としてヘキサメチレンテトラミン8.5gと、解膠剤としてポリアクリル酸アンモニウム9gとを溶解した水500gに入れ6時間ボールミルにて分散混合した後、粉体粘着剤として水溶性ポリウレタン(三洋化成製「ユーコート」)30gと、シリコーン消泡剤(信越化学(株)製「KM72A」)10gを添加し、さらに10分間ボールミルで分散混合し、粘度3ボイズのスラリー状の混

合粉体を製造した。

【0067】このスラリー状の混合粉体を長さ100mm、幅50mm、厚み5mmの石膏モールドに鑄込み、24時間自然乾燥(22℃)させて、遊離炭素を有するグリーン体を製造した。

【0068】次にグリーン体を、内径200mm、高さ80mmの黒鉛製のるつぼ内で、アルゴン雰囲気下で1550℃まで昇温して熔融させた高純度金属シリコン粉末(高純度化学研究所製)に浸漬し、30分保持することにより、グリーン体の遊離炭素と毛細管現象によりグリーン体中に浸透した熔融金属シリコンとを反応させ、生成した炭化ケイ素がグリーン体中の気孔を充填して実施例1の炭化ケイ素焼結体を製造した。

【0069】得られた炭化ケイ素焼結体を放電加工、研磨加工により、直径150mm、厚み1mmのダミーウェハを製造した。

【0070】(実施例2)炭化ケイ素粉末を850gから800g、炭素源からなる有機物質を150gから200gに変えた以外は実施例1と同様にして実施例2のダミーウェハを製造した。

【0071】(比較例1)実施例1において、炭化ケイ素粉末として、アジソン法により得られた中心粒径2.5μmの炭化ケイ素粉末を用い、スラリー状の混合粉体を製造時にヘキサメチレンテトラミンを添加しない以外は、実施例1と同様にして比較例1のダミーウェハを製造した。

【0072】(比較例2)市販の高純度黒鉛製ダミーウェハを使用した。

【0073】<評価>得られた実施例1～2及び比較例1～2のダミーウェハについて、それぞれ下記評価、アルキメデス法による密度、気孔率の測定、3点曲げ試験、4端子法による体積抵抗率の測定、及び放電加工試験を行った。結果を表1に示す。

【0074】(アルキメデス法による密度、気孔率の測定法)炭化ケイ素焼結体の密度、気孔率の測定は、JIS R1634に従って行った。

【0075】(3点曲げ試験)炭化ケイ素焼結体の3点曲げ試験は、JIS R1601に従って行った。

【0076】(4端子法による体積抵抗率の測定法)炭化ケイ素焼結体の4端子法による体積抵抗率は、三菱化学社製「ロレスターAp」を用い測定した。なお、測定条件は、ピン間隔1mm、サンプルサイズ(長さ60mm、幅15mm、厚み3mm)である。

【0077】(放電加工試験)炭化ケイ素焼結体の放電加工試験は、三菱電気社製「FX2D」を用い行った。なお、加工条件は、最大ピーク電流 $I_p = 53$ (A)、無負荷電圧 $V_0 = 8$ (V)、平均加工電圧 $V_a = 7$ (V)である。評価基準は、直径200mmの炭化ケイ素焼結体を断線なく2mmの厚さに加工できたとき○とし、加工できなかったとき×とした。

【0078】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
炭化ケイ素粉末(%)	85	80	85	—
炭素源(%)	15	20	15	—
窒素源の添加	有り	有り	無し	—
グリーン体の諸特性				
密度(g/cm ³)	1.82	1.73	1.76	—
気孔率(%)	36.8	39.3	33.5	—
Si浸透処理温度(°C)	1550	1550	1550	—
炭化ケイ素焼結体の諸特性				
密度(g/cm ³)	2.92	2.96	2.88	1.65
気孔率(%)	0.89	0.93	1.11	0.01
曲げ強度(MPa)	299	263	252	167
体積抵抗(Ω・cm)	8.8×10^{-2}	6.5×10^{-2}	5.5×10^2	2.4×10^{-3}
放電加工	○	○	×	○

【0079】さらに実施例1～2及び比較例1～2のダミーウェハについて、それぞれ変形度(耐熱性、耐久性)、鉄の拡散数量(耐汚染性)の評価を行った。各評価法は以下のとおりである。結果を表2に示す。

【0080】(変形度(耐熱性、耐久性))ウェハポートにダミーウェハをそれぞれ5枚ずつ載置し、次いでこのウェハポートをバッチ処理可能な拡散装置に装着して、内部温度を1250℃まで昇温し、この温度を10時間保持した後に、室温まで冷却した。この試験工程を10回繰り返した後のダミーウェハの面内うねり量と、試験前のダミーウェハの面内うねり量とを測定し、変形度(%)を算出した。

【0081】(鉄の拡散数量(耐汚染性))ウェハポートにダミーウェハ2枚を、シリコンウェハを挟持する形で載置し、次いでこのウェハポートをバッチ処理可能な拡散装置に装着して、内部温度を1250℃まで昇温し、この温度を10時間保持した後に、室温まで冷却した。そして、ダミーウェハに挟持されたシリコンウェハの表面より1μm以内での鉄の原子数を測定した。鉄の原子数を測定は、四重極型ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置、セイコー電子社製)を用いサンプルを酸で溶解して分析した。

【0082】

30 【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
変形度(%)	105	108	111	125
鉄の拡散数量(個)	7.2×10^{11}	9.8×10^{11}	2.1×10^{10}	2.9×10^{10}

【0083】表1～2より、実施例1～2のダミーウェハは、上記、全ての測定について、良好であった。

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、シリコンウェハの製造工程で使用する際、変形度が少なく、耐久性に優れ、放電加工可能なダミーウェハを提供することができる。